

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2003年10月2日 (02.10.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/081296 A1(51) 国際特許分類<sup>7</sup>:

G02B 1/10

(74) 代理人: 岡田 正広 (OKADA, Masahiro); 〒540-0010 大阪府 大阪市 中央区 材木町 1 番 6 号 第 1 2 新興ビル 10 階 岡田正広特許事務所 Osaka (JP).

(21) 国際出願番号:

PCT/JP03/03560

(22) 国際出願日:

2003年3月24日 (24.03.2003)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

特願2002-086721 2002年3月26日 (26.03.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ティーディーケー株式会社 (TDK CORPORATION) [JP/JP]; 〒103-8272 東京都 中央区 日本橋一丁目 13 番 1 号 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 林田 直樹 (HAYASHIDA, Naoki) [JP/JP]; 〒103-8272 東京都 中央区 日本橋一丁目 13 番 1 号 ティーディーケー株式会社内 Tokyo (JP). 田中 和志 (TANAKA, Kazushi) [JP/JP]; 〒103-8272 東京都 中央区 日本橋一丁目 13 番 1 号 ティーディーケー株式会社内 Tokyo (JP).

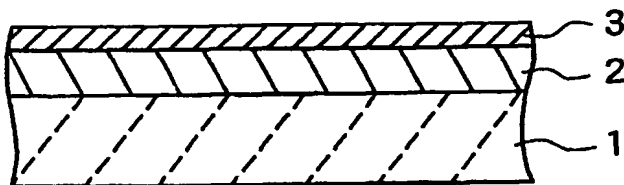
添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: ARTICLE WITH COMPOSITE HARDCOAT LAYER AND METHOD FOR FORMING COMPOSITE HARDCOAT LAYER

(54) 発明の名称: 複合ハードコート層付き物体及び複合ハードコート層の形成方法



(57) Abstract: A method for forming a composite hard coat layer, which comprises applying a hard coat agent composition containing a curable silicon compound (a hydrolysis-polymerizable silicon compound and/or a condensation product thereof, or a silazane compound) on the surface of an article (1) to be subjected to a hard coat treatment, to form a hard coat agent composition layer, and forming a film from an anti-staining and/or lubricating material on the surface of the hard coat agent

composition layer, to form a surface material layer, and then heating the formed hard coat agent composition layer and the formed surface material layer simultaneously, to cure both of the layers simultaneously, thereby forming a hard coat layer (2) contacting with the surface of the article (1) to be hard coat treated and an anti-staining surface layer (3) contacting with the hard coat layer (2). The method can be used for providing an article having a hard coat which combines excellent anti-staining characteristics and lubricating characteristics, and excellent resistance to scuffing and abrasion, at a reduced cost.

(57) 要約: 防汚性及び潤滑性と、耐擦傷性及び耐摩耗性とに優れたハードコートが付与された物体を安価に提供し、ハードコートの形成方法を提供する。ハードコート処理すべき対象物体1表面に、硬化性ケイ素化合物(加水分解重合性ケイ素化合物及び/又はその縮合化合物、又はシラザン化合物)を含むハードコート剤組成物を塗布してハードコート剤組成物層を形成し、ハードコート剤組成物層表面上に、ケイ素化合物(シランカップリング剤又はシラザン化合物)を含む防汚及び/又は潤滑機能性材料を成膜して表面材料層を形成し、形成されたハードコート剤組成物層及び表面材料層を加熱して、前記両層を同時に硬化させ、対象物体1表面に接するハードコート層2とハードコート層2表面に接する防汚表面層3とを形成する。

## 明 細 書

## 複合ハードコート層付き物体及び複合ハードコート層の形成方法

## 技術分野

本発明は、複合ハードコート層付き物体及び複合ハードコート層の形成方法に関する。本発明において、複合ハードコート層とは、物体表面に設けられた耐擦傷性及び耐摩耗性を担うハードコート層と、ハードコート層表面に設けられた防汚性及び潤滑性を担う防汚表面層とを含む。本発明は、より詳しくは、防汚性及び潤滑性と、耐擦傷性及び耐摩耗性とを必要とする各種物体の分野において、これら諸性能を具備した複合ハードコート層が表面に設けられた物体、及び複合ハードコート層の形成方法に関する。

特に、光記録媒体、光磁気記録媒体、光学レンズ、光学フィルター、反射防止膜、及び液晶ディスプレイ、CRTディスプレイ、プラズマディスプレイ、ELディスプレイ等の各種表示素子などの表面に、それらの光学性能や記録特性を損なうことなく防汚性及び潤滑性と、耐擦傷性及び耐摩耗性とを有する複合ハードコートを形成する方法、及び前記ハードコートが形成された製品に関する。

## 背景技術

耐擦傷性及び耐摩耗性が必要とされる各種の物体、例えば、CD (Compact Disk)、DVD (Digital Versatile Disk) などの光記録媒体、光磁気記録媒体、光学レンズ、光学フィルター、反射防止膜、及び液晶ディスプレイ、CRTディスプレイ、プラズマディスプレイ、ELディスプレイ等の各種表示素子の表面には、通常保護層 (ハードコート層) が付与されている。

これらの各種物体においては、ユーザーの使用によって、その表面に指紋、皮脂、汗、化粧品等の汚れが付着する場合が多い。このような汚れは、一度付着す

ると除去することは容易でなく、特に、光記録媒体や、この記録再生に用いられる光学レンズにおいては、付着した汚れによって情報信号の記録及び再生に著しい支障が生じるために、大きな問題となる。

また、光磁気記録媒体においては、記録層の上に設けられた有機保護層上を磁界ヘッドが走行するため、保護層の耐摩耗性を高めると同時に、低摩擦係数化することが求められる。

前者の問題を解決する手段として、汚れが付着しにくく、付着しても拭き取りやすい性質、すなわち防汚性を有する層を光学レンズ等の表面に形成する方法が種々提案されている。具体的には、フッ素系又はシリコン系の化合物からなる層を表面に設け、表面に撥水性や撥油性を賦与し、防汚性を向上させる方法を採用することが多い。

一方、後者の問題、すなわち、保護層（ハードコート層）表面の摩擦係数を低減する方法についても、これまでに多くの対策が提案されている。具体的には、例えば、フッ素系ポリマー（例えば、パーフルオロポリエーテル）やシリコン系ポリマー（例えば、ポリジメチルシロキサン）などの液体潤滑剤からなる膜を保護層表面に設け、潤滑性を向上させる手法を用いることが多い。

前者の防汚性と、後者の潤滑性とは本来まったく別の特性であるが、それらの性能を賦与する手段として、フッ素系化合物又はシリコン系化合物を用いることが多いという点では共通している。このため、フッ素系の化合物やシリコン系の化合物を用いてハードコート表面に防汚性又は潤滑性を賦与するに際して、両者に共通して生じる問題点も多い。

フッ素系やシリコン系の化合物には柔らかいものが多く、これらの化合物を用いた場合、十分な耐摩耗性を得ることが極めて困難である。このような問題点を改善するため、フッ素系ポリマー又はシリコン系ポリマーマトリックス中に、 $\text{SiO}_2$  微粒子などの無機フィラーを添加し耐摩耗性を高める方法も考えられている。しかしながら、このような方法では、多少の改善はあっても、無機フィ

ラーを分散するマトリックスとしてフッ素系又はシリコン系のポリマーを用いている限り、満足な耐摩耗性を得ることはできない。

このため、保護層を2層以上の異なる層からなる積層構成とし、下層を高硬度の材料からなる層とし、その表面に、フッ素系やシリコン系の化合物からなる上層を設け、防汚性や潤滑性を賦与する方法が考えられている。この場合、積層保護層の最表面となる上層が下層の硬度を反映するように、フッ素系やシリコン系の化合物からなる上層はできるだけ薄くすることが好ましい。しかしながらこの方法においては、下層と、フッ素系化合物やシリコン系化合物からなる上層との間の密着性を得ることが極めて難しい。

上記の密着性の問題を解決する方法として、例えば以下のような手法が知られている。すなわち、 $\text{SiO}_2$ などの無機物からなる下層をスパッタリングやゾルゲル法などの方法によって形成し、この下層の表面に、フルオロアルキル基を有するアルコキシシランからなる上層を、蒸着や溶液塗布などの方法によって形成する。その後、微量の水分の存在下で加熱処理を施すことにより、前記アルコキシシランの加水分解により生じたシラノール基同士の間で、及び／又は $\text{SiO}_2$ などからなる下層表面に存在する水酸基と前記シラノール基との間で脱水縮合反応が起こり、上層が化学結合及び／又は水素結合を介して下層表面に固定される。

上記の方法では、下層表面が水酸基などの活性基を高い密度で有していることが望ましい。このため、下層に用いることができる材料は、無機化合物、特に、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnS}$ などの金属酸化物や金属カルコゲナイドに限定される。しかも、下層が $\text{SiO}_2$ などの金属酸化物からなっている場合であっても、上層の前記アルコキシシランとの密着性を充分なものとするためには、上層の形成に先立って予め、下層表面にアルカリ処理、プラズマ処理、コロナ放電処理などの活性化処理を施し、表面の活性基の密度を増やしておく必要がある。

下層として、ポリエチレン、ポリカーボネート又はポリメタクリル酸メチルなどの有機物を用いて、下層表面をプラズマ処理やコロナ放電処理などの方法によって親水化し、この下層表面上に前記アルコキシシランからなる上層を設ける試みもなされている。しかし、この場合には、下層として上記無機物を用いた場合に比べ、密着性に大きく劣り、十分な耐久性は得られていない。

特開平 9 - 1 3 7 1 1 7 号公報には、樹脂製基材表面に、分子中に少なくとも 2 個の（メタ）アクリロイルオキシ基を有する重合性化合物とシリカ微粒子等の無機化合物微粒子とを含有する組成物を塗布し、活性エネルギー線照射により光重合させて硬化させ、この硬化被膜表面にコロナ処理又はプラズマ処理を行い、次いでその処理表面に、加水分解によりシラノール基を生成する基を分子中に少なくとも 1 個有するシラン化合物を塗布し、硬化被膜との密着性を高めたシラン化合物被膜を形成する方法が開示されている。この場合にも、上層のシラン化合物被膜と下層の硬化被膜との密着性を確保するために、硬化被膜表面にコロナ処理又はプラズマ処理を行うことが必要である。

一方、上述の光磁気記録媒体の保護層において、有機保護層表面にパーフルオロポリエーテルやポリジメチルシロキサンなどの液体潤滑剤を塗布し潤滑剤膜を形成する場合は、潤滑剤が粘稠な液体であるため、有機保護層と液体潤滑剤膜との間の密着性はさほど考慮しなくてもよい。しかしながら、長期的には、磁界変調ヘッドが繰り返し摺動することによって潤滑剤が減少したり、長期の保存において潤滑剤が僅かずつながら揮発したりする恐れがある。このため、この方法においても、前記潤滑剤は、有機保護層表面に強固に固定されていることが望ましい。

ところで、先述のように、防汚性を得るためには、保護層表面に撥水性や撥油性を賦与することが必要であるが、これだけで必ずしも充分というわけではない。付着した汚れの拭き取り操作は一般的にユーザーの手によって行われるから、ユーザーが汚れの拭き取り作業を行った際に、拭き取りが容易であると感じられ

るためには、保護層表面の摩擦係数の低減を図る必要がある。防汚性と摩擦係数との関係についてはこれまで指摘されることがほとんどなかったが、実際には、防汚性を賦与するにあたって、低摩擦係数化は、撥水・撥油性と共に必須の特性といつてよい。

また、表面を低摩擦係数化しておくことによって、硬い突起物が接触した際の衝撃を滑らせて逃がすことができるため、擦過傷の発生を抑制することができる。従つて、ハードコート of 傷つき防止性をより向上させるという見地からも、表面の低摩擦係数化が要求される。

特開平 6-211945 号公報、特開 2000-301053 号公報には、フルオロアルキルアクリレートと、これと相溶性がないアクリルモノマーを、両者を共に溶解する溶剤に所定の比率で溶かした組成物を基材上に塗布し、塗布後直ちに電子線を照射して硬化させることによってハードコート層を形成することが開示されている。これらの公報によれば、前記組成物を  $1 \sim 15 \mu\text{m}$  の厚さに塗布し、その後直ちに電子線を照射することにより、瞬時に溶剤が蒸発し、且つ、フルオロアルキルアクリレート成分とアクリルモノマー成分とが局在化し、塗膜表面にフルオロアルキルアクリレートが偏在した状態で硬化する。

しかしながら、同両号公報によれば、相溶性のない成分を含む組成物を用いるため、組成物を塗布した後、溶剤揮発による局在化が起こる前に電子線を照射し瞬時に硬化させる必要がある。そのため、塗布から電子線照射のタイミングも難しく、塗工方法も極めて限定される。例えば、スピンコート法などの、溶剤の蒸発速度が速い塗工方法を用いることはできない。

さらに、最も大きな問題として、同両公報記載の方法では、電子線照射と同時に溶剤を蒸発させるので、硬化被膜中の溶剤を完全に除去できない恐れが高い。同公報では、硬化被膜から溶剤が完全に除去されたかどうかは何ら検証されていない。内部に微量の溶剤が残留している場合、ハードコート形成直後は問題がなくても、長期の使用において、膜にクラックや剥離が生じる恐れがある。また、

硬度も不十分なものとなるうえ、ハードコートが形成された基材の反りが徐々に増大しやすい。

また、電子線照射と同時に溶剤を蒸発させる方法では、硬化被膜がポーラスな構造になりやすいため、硬度が不足するばかりか、光学特性が劣化する恐れがある。従って、汎用製品への適用には問題がなくても、光学レンズや、光記録媒体などの、非常に高い光学特性を要求される用途に対して適用することは困難である。

特開平 8-143690 号公報には、樹脂基材上に、有機ラジカル重合硬化性組成物と、シラノール基を有するポリシロキサン組成物とを含有する未硬化下地層を形成する工程と、未硬化下地層上に、シリコン系重合硬化性組成物と、フッ素を有するシランカップリング剤とを含有する未硬化上層を形成する工程と、光若しくは電子線照射又は 120℃ 以下の加熱処理により未硬化下地層を重合させる工程と、120℃ 以下の加熱処理により未硬化上層を重合させる工程とを有する撥水性耐摩耗薄膜の形成方法が開示されている。上層の膜厚は 2～3 μm と厚く、上層は下地層よりも高い硬度とされている。つまり、下地層はプライマー層としての役割を果たし、上層がハードコートと防汚撥水の両方の役割を果たしている。上層が 2～3 μm と厚いため、高価なフッ素を有するシランカップリング剤を多量に用いなければならない。

また、硬化材料としてシラザン化合物も用いられている。例えば、特開平 8-143689 号公報には、ポリシラザンを基材上に塗布し熱等により硬化させることが開示されている。

特開平 9-39161 号公報には、基材上にシリコン系樹脂等を塗布、硬化させて中間層を設け、次に、中間層上にポリシラザンを塗布、硬化させてポリシラザン層を設ける方法が開示されている。しかしながら、中間層は薄くプライマー層であり、ポリシラザン層がハードコートの役割を果たしている。また、中間層の硬化後に、ポリシラザンを塗布、硬化させているので、両層の密着性にも劣

る。

特開平 1 1 - 2 4 0 0 9 8 号公報には、基材上に活性エネルギー線硬化性組成物を塗布、硬化させて好ましくは 1 ~ 5 0  $\mu\text{m}$  厚の耐摩耗性層を設け、次に、耐摩耗性層上にポリシラザンを塗布、硬化させて好ましくは 0 . 0 5 ~ 1 0  $\mu\text{m}$  厚のポリシラザン層を設ける方法が開示されている。しかしながら、耐摩耗性層の硬化後に、ポリシラザンを塗布、硬化させているので、両層の密着性に劣る。

すなわち、防汚性、潤滑性及び耐摩耗性を高いレベルで同時に実現した安価なハードコートはこれまで存在していない。

## 発明の開示

### 発明の目的

そこで、本発明の目的は、上記従来技術の問題点を解決し、防汚性及び潤滑性と、耐擦傷性及び耐摩耗性とに優れたハードコートが付与された物体を安価に提供することにある。また、本発明の目的は、防汚性及び潤滑性と、耐擦傷性及び耐摩耗性とに優れたハードコートを安価に且つ容易に形成する方法を提供することにある。

### 発明の概要

本発明者らは、鋭意検討した結果、耐擦傷性及び耐摩耗性を担うハードコート層を対象物体表面に、そして、防汚性及び潤滑性を担う防汚表面層を前記ハードコート層表面に、加熱によって同時に硬化させて設けることにより、これら防汚表面層とハードコート層とが強固に密着された複合ハードコート層が形成されることを見だし、本発明に到達した。

本発明には、以下の発明が含まれる。

- (1) 物体表面に設けられたハードコート層とハードコート層表面に設けられ



た防汚表面層とを含む複合ハードコート層が付与され、

ハードコート層は、ケイ素化合物及び／又はその縮合化合物を含むハードコート剤組成物の硬化物からなり、防汚表面層は、ケイ素化合物を含む防汚及び／又は潤滑機能性材料の硬化物からなり、前記防汚表面層は前記ハードコート層に固着されている、複合ハードコート層が付与された物体。

ここで、固着とは、例えば実施例で示されるように、複合ハードコート層の撥水性として、ハードコート表面の水の接触角が初期及びウェスでの摺動後のいずれにおいても90度以上であることを意味する。固着していなければ、特に摺動後において、90度以上の接触角は達成できない。

(2) 防汚表面層は、厚さ1nm以上100nm以下である、(1)に記載の複合ハードコート層が付与された物体。

(3) ハードコート層は、加水分解重合性ケイ素化合物及び／又はその縮合化合物を含むハードコート剤組成物の硬化物からなり、防汚表面層は、シランカップリング剤を含む防汚及び／又は潤滑機能性材料の硬化物からなり、前記防汚表面層は前記ハードコート層に固着されている、(1)又は(2)に記載の複合ハードコート層が付与された物体。

(4) ハードコート層は、加水分解重合性ケイ素化合物及び／又はその縮合化合物を含むハードコート剤組成物の硬化物からなり、防汚表面層は、シラザン化合物を含む防汚及び／又は潤滑機能性材料の硬化物からなり、前記防汚表面層は前記ハードコート層に固着されている、(1)又は(2)に記載の複合ハードコート層が付与された物体。

(5) ハードコート層は、シラザン化合物を含むハードコート剤組成物の硬化物からなり、防汚表面層は、シランカップリング剤を含む防汚及び／又は潤滑機能性材料の硬化物からなり、前記防汚表面層は前記ハードコート層に固着されている、(1)又は(2)に記載の複合ハードコート層が付与された物体。

(6) ハードコート層は、シラザン化合物を含むハードコート剤組成物の硬化

物からなり、防汚表面層は、シラザン化合物を含む防汚及び／又は潤滑機能性材料の硬化物からなり、前記防汚表面層は前記ハードコート層に固着されている、

(1) 又は(2) に記載の複合ハードコート層が付与された物体。

(7) ハードコート剤組成物に含まれる加水分解重合性ケイ素化合物は、一般式(1)：



(式(1)において、Xは加水分解性基であり、Rは有機基であり、nは0～3の整数を表す。)

で表されるケイ素化合物から選ばれる、(3) 又は(4) に記載の複合ハードコート層が付与された物体。

(8) 防汚及び／又は潤滑機能性材料に含まれるシランカップリング剤は、シリコン系及び／又はフッ素系の置換基を有している、(3) 又は(5) に記載の複合ハードコート層が付与された物体。

(9) 防汚及び／又は潤滑機能性材料に含まれるシラザン化合物は、シリコン系及び／又はフッ素系の置換基を有している、(4) 又は(6) に記載の複合ハードコート層が付与された物体。

(10) 前記ハードコート剤組成物には、さらに、活性エネルギー線照射及び／又は加熱により重合硬化する重合硬化性有機化合物が含まれている、(1) ～(9) のうちのいずれかに記載の複合ハードコート層が付与された物体。

(11) ハードコート処理すべき対象物体表面に、ケイ素化合物及び／又はその縮合化合物を含むハードコート剤組成物を塗布してハードコート剤組成物層を形成し、

ハードコート剤組成物層表面上に、ケイ素化合物を含む防汚及び／又は潤滑機能性材料を成膜して表面材料層を形成し、

形成されたハードコート剤組成物層及び表面材料層を加熱して、前記両層を同

時に硬化させ、対象物体表面に接するハードコート層とハードコート層表面に接する防汚表面層とを形成することを特徴とする、対象物体表面にハードコート層と防汚表面層とを含む複合ハードコート層を形成する方法。

(12) 防汚表面層を、厚さ1 nm以上100 nm以下に形成する、(11)に記載の複合ハードコート層の形成方法。

(13) ハードコート剤組成物は、加水分解重合性ケイ素化合物及び／又はその縮合化合物を含むハードコート剤組成物であるか、又はシラザン化合物を含むハードコート剤組成物である、(11)又は(12)に記載の複合ハードコート層の形成方法。

(14) 防汚及び／又は潤滑機能性材料は、シリコン系及び／又はフッ素系の置換基を有するシランカップリング剤を含む材料であるか、又はシリコン系及び／又はフッ素系の置換基を有するシラザン化合物を含む材料である、(11)～(13)のうちのいずれかに記載の複合ハードコート層の形成方法。

(15) 前記ハードコート剤組成物には、さらに、活性エネルギー線照射及び／又は加熱により重合硬化する重合硬化性有機化合物が含まれている、(11)～(14)のうちのいずれかに記載の複合ハードコート層の形成方法。

(16) 対象物体表面にハードコート剤組成物を塗布した後、乾燥して、ハードコート剤組成物中に含まれていた溶剤をハードコート剤組成物層から除去し、その後、表面材料層を形成する、(11)～(15)のうちのいずれかに記載の複合ハードコート層の形成方法。

(17) 対象物体表面にハードコート剤組成物を塗布した後、必要に応じて乾燥し、加熱により、及び／又は前記ハードコート剤組成物に活性エネルギー線照射により重合硬化する重合硬化性有機化合物が含まれている場合には活性エネルギー線照射によりハードコート剤組成物層を半硬化の状態として、その後、表面材料層を形成する、(11)～(16)のうちのいずれかに記載の複合ハードコート層の形成方法。

(18) 防汚及び／又は潤滑機能性材料を塗布又は蒸着により成膜して表面材料層を形成する、(11)～(17)のうちのいずれかに記載の複合ハードコート層の形成方法。

防汚及び／又は潤滑機能性材料の塗布により表面材料層を形成する場合には、塗布後に乾燥を行う。

(19) 前記ハードコート剤組成物に活性エネルギー線照射により重合硬化する重合硬化性有機化合物が含まれている場合に、

形成されたハードコート剤組成物層及び表面材料層を加熱した後、活性エネルギー線を照射するか、又は、形成されたハードコート剤組成物層及び表面材料層を加熱する前に、活性エネルギー線を照射する、(15)～(18)のうちのいずれかに記載の複合ハードコート層の形成方法。

(20) 活性エネルギー線として、電子線又は紫外線を用いる、(17)又は(19)に記載の複合ハードコート層の形成方法。

(21) ハードコート処理すべき対象物体表面に、ケイ素化合物及び／又はその縮合化合物を含むハードコート剤組成物を塗布してハードコート剤組成物層を形成し、

ハードコート剤組成物層表面上に、ケイ素化合物を含む防汚及び／又は潤滑機能性材料を成膜して表面材料層を形成し、

形成されたハードコート剤組成物層及び表面材料層を加熱して、前記両層を同時に硬化させ、対象物体表面に接するハードコート層とハードコート層表面に接する防汚表面層とを形成することにより得られた、物体表面に設けられたハードコート層とハードコート層表面に設けられた防汚表面層とを含む複合ハードコート層が付与された物体。

(22) 物体が、光記録媒体、光磁気記録媒体、光学レンズ、光学フィルター、反射防止膜、又は各種表示素子である、(1)～(10)及び(21)のうちのいずれかに

記載の複合ハードコート層が付与された物体。表示素子としては、例えば、液晶ディスプレイ、CRTディスプレイ、プラズマディスプレイ、ELディスプレイ等が挙げられる。

この明細書において、「ハードコート剤組成物層」とは、未硬化又は半硬化（一部硬化）状態のハードコート層を意味する。「表面材料層」とは、未硬化状態の表面層すなわち防汚表面層を意味する。

#### 図面の簡単な説明

図1は、本発明の複合ハードコート層が付与された物体の層構成例を模式的に示す断面図である。

図2は、本発明の複合ハードコート層が付与された光ディスクの一例の概略断面図である。

#### 発明を実施するための形態

図1を参照して、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

図1は、本発明の複合ハードコート層が付与された物体の層構成例を模式的に示す断面図である。図1において、ハードコート処理すべき対象物体(1)表面にハードコート層(2)が形成され、ハードコート層(2)表面に接して防汚表面層(3)が形成されている。ハードコート層(2)と防汚表面層(3)の両層を便宜的に複合ハードコート層という。

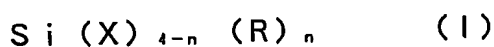
対象物体(1)としては、ハードコート処理の必要な種々のものが含まれる。例えば、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリメタクリル酸メチル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネートなどの熱可塑性樹脂からなるシートや基板が挙げられるが、これらに限定されるものではない。より具体的な製品としては、光記録媒体、光磁気記録媒体、光学レンズ、光学フィルター、反射防止膜、及び液晶ディスプレイ、CRTディスプレイ、プラズマディスプレイ、E

ディスプレイ等の各種表示素子が挙げられる。

まず、対象物体(1) 表面に、ケイ素化合物及び／又はその縮合化合物を含むハードコート剤組成物、すなわち、加水分解重合性ケイ素化合物及び／又はその縮合化合物を含むハードコート剤組成物、又はシラザン化合物を含むハードコート剤組成物を塗布して未硬化のハードコート剤組成物層を形成する。次に、ハードコート剤組成物層表面上に、ケイ素化合物を含む防汚及び／又は潤滑機能性材料、すなわち、好ましくはシリコン系及び／又はフッ素系の置換基を有するシランカップリング剤を含む材料、又は好ましくはフッ素系の置換基を有するシラザン化合物を含む材料を成膜して表面材料層を形成する。

また、本発明において、ハードコート剤組成物の塗布に先立って、対象物体(1) 表面に例えば紫外線硬化型樹脂からなるプライマー層を形成しておき、プライマー層上にハードコート剤組成物を塗布してもよい。

ハードコート剤組成物に含まれる加水分解重合性ケイ素化合物は、一般式(1) :



で表されるケイ素化合物から選ばれる。式(1)において、Xは加水分解性基であり、Rは有機基であり、nは0～3の整数を表す。

Xが表す加水分解性基としては、アルコキシ基、クロル基等のハロゲン基、イソプロペノキシ基等のアルケニルオキシ基、アセトキシ基等のアセチルオキシ基、アミノ基等が挙げられるが、アルコキシ基が最も一般的であり好ましい。アルコキシ基は、炭素数1から4のアルコキシ基が好ましく、特にメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基が好ましい。Rが表す有機基としては、置換基を有してもよい炭素数1～4のアルキル基又はアリール基が挙げられる。

加水分解重合性ケイ素化合物の例としては、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリプロポキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラ

ン、テトラプロポキシシラン、メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -クロロプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリプロポキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン等を挙げることができる。これらの内好ましいものとしては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシランなどを挙げることができる。

加水分解重合性ケイ素化合物は、1種のみを使用しても2種以上を併用してもよい。また部分的に加水分解後、脱水縮合された縮合化合物を用いることも好ましい。なお、生成物の物性を調整するために、必要に応じて、 $n=3$ のトリアルキルモノアルコキシシランを添加してもよい。

ハードコート剤組成物に含まれるシラザン化合物としては、 $\text{Si}-\text{N}-\text{Si}$ 結合を有するものであれば特に限定されることなく、用いることができる。好ましいシラザン化合物としては、例えば、 $(-\text{Si}(\text{H})_2-\text{NH}-)_m$ （式において、 $m$ は、構造単位の繰返し数を表す）の構造を有する環状無機ポリシラザン、鎖状無機ポリシラザン又はこれらの混合物や、これらの無機ポリシラザン中のケイ素原子に結合した水素原子の一部又は全部が有機基で置換されたポリオルガノヒドロシラザンが挙げられる。シラザン化合物は、1種のみを使用しても2種以上を併用してもよい。シラザン化合物は硬化の際の反応性が高い。通常、熱に

より硬化させるが、光ラジカル発生剤との併用で活性エネルギー線照射によっても硬化させることができる。また、ハードコート剤組成物として、シラザン化合物と上記の加水分解重合性ケイ素化合物とを併用することも可能である。

ハードコート剤組成物には、加水分解重合性ケイ素化合物及び／又はシラザン化合物（以下、これらを総称して「硬化性ケイ素化合物」ということがある）の他に、さらに、活性エネルギー線照射及び／又は加熱により重合硬化する重合硬化性有機化合物が含まれていることも好ましい。重合硬化性有機化合物としては、ラジカル重合硬化性有機化合物のモノマーやオリゴマー、カチオン重合硬化性有機化合物のモノマーやオリゴマーが挙げられる。

ハードコート剤組成物において、前記硬化性ケイ素化合物と、重合硬化性有機化合物のモノマーやオリゴマーとを併用して硬化させることにより、耐摩耗性や耐擦傷性を維持しながら硬化ハードコート層に適度な可撓性を付与することができる。また前記ケイ素化合物のみでは困難なハードコート層の厚膜化が容易になる。ハードコート層の厚膜化により、さらなる耐摩耗性や耐擦傷性の向上効果が得られる。また、重合硬化性有機化合物のモノマーやオリゴマーを併用して硬化させることにより、ハードコート層と対象基材（特に、樹脂製基材）との密着性を著しく向上させることができる。さらに、加水分解重合性ケイ素化合物のみでは硬化の際の加熱温度、時間が過酷になることもあるが、活性エネルギー線照射による重合硬化性有機化合物のモノマーやオリゴマーを併用することにより、穏やかな且つ迅速な硬化反応が可能となる。重合硬化性有機化合物のモノマーやオリゴマーの併用により、以上のような効果が得られる。

ラジカル重合硬化性有機化合物としては、分子内に1つ以上のラジカル重合性不飽和二重結合を有するものであれば特に制限はないが、例えば、（メタ）アクリロイル基、ビニル基を有する化合物を用いることができる。

このようなラジカル重合硬化性化合物のうち、（メタ）アクリロイル基を有す



る化合物としては、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ビス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレートジ（メタ）アクリレート等が挙げられるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。

また、ビニル基を有する化合物としては、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル等が挙げられるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。

ハードコート剤組成物において、ラジカル重合硬化性化合物を用いる場合には、1種のみを用いてもよく、2種以上を併用してもよい。ラジカル重合硬化性化合物を用いる場合には、前記硬化性ケイ素化合物100重量部に対して、10～2000重量部、好ましくは40～900重量部程度用いる。10重量部未満では、ラジカル重合硬化性化合物を用いた効果が得られにくく、2000重量部を超えると、前記硬化性ケイ素化合物によるハードコート層の耐摩耗性効果が得られにくくなるほか、ハードコート層への表面層の固着性が低下しやすい。

ラジカル重合硬化性化合物を用いる場合には、ハードコート剤組成物は、公知の光ラジカル開始剤を含んでいることが好ましい。このような光ラジカル開始剤としては、例えば、ダロキュア1173、イルガキュア651、イルガキュア184、イルガキュア907、（いずれもチバススペシャルティケミカルズ社製）が挙げられる。光ラジカル開始剤の含有量は、例えば、ハードコート剤組成物（固形分として）中に0.5～5重量％程度である。

また、カチオン重合硬化性有機化合物は、環状エーテル基及びビニルエーテル基の中から選択される少なくとも1つの反応性基を有するものであれば、特にその構造は限定されない。カチオン重合硬化性化合物は、活性エネルギー線照射に

より又は加熱によりハードコートとして十分な硬度を得るため、1つの分子内に2つ以上、好ましくは3つ以上の重合性基を含む多官能モノマーもしくはオリゴマーを含んでいることが好ましい。

このようなカチオン重合硬化性化合物のうち、環状エーテル基を有する化合物としては、例えばエポキシ基や脂環エポキシ基、オキセタニル基を有する化合物が挙げられる。

エポキシ基を有する化合物として、具体的には、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ノボラック型エポキシ樹脂類、トリスフェノールメタントリグリシジルエーテル、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル等が挙げられる。

また、脂環エポキシ基を有する化合物として、具体的には、2,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル-5,5-スピロ-3,4-エポキシ)シクロヘキサノン-メタ-ジオキサン、ビス(2,3-エポキシシクロペンチル)エーテル、EHP E-3150(ダイセル化学工業(株)製、脂環式エポキシ樹脂)等が挙げられる。

オキセタニル基を有する化合物として、具体的には、1,4-ビス[(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル]ベンゼン、1,3-ビス[(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル]プロパン、エチレングリコールビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、トリメチロールプロパントリス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ペンタエリスリトールテトラキス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ジペンタエリスリトールヘキサキス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、エチレンオキサイド変性ビスフェノールAビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテ

ル等が挙げられる。

カチオン重合硬化性化合物のうち、ビニルエーテル基を有する化合物として、具体的には、トリエチレングリコールジビニルエーテル、テトラエチレングリコールジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、シクロヘキサン-1,4-ジメチロールジビニルエーテル、1,4-ブタンジオールジビニルエーテル、ポリエステルジビニルエーテル、ポリウレタンポリビニルエーテル等が挙げられる。

ハードコート剤組成物において、カチオン重合硬化性化合物を用いる場合には、1種のみを用いてもよく、2種以上を併用してもよい。カチオン重合硬化性化合物を用いるには、前記硬化性ケイ素化合物100重量部に対して、10～2000重量部、好ましくは40～900重量部程度用いる。10重量部未満では、カチオン重合硬化性化合物を用いた効果が得られにくく、2000重量部を超えると、前記硬化性ケイ素化合物によるハードコート層の耐摩耗性効果が得られにくくなるほか、ハードコート層への表面層の固着性が低下しやすい。

カチオン重合硬化性化合物を用いる場合には、ハードコート剤組成物は、公知の光カチオン開始剤又は熱重合カチオン硬化剤を含んでいることが好ましい。光カチオン開始剤を含む場合には、活性エネルギー線を照射することによりカチオン重合硬化性化合物は硬化する（光カチオン重合硬化性）。熱重合カチオン硬化剤を含む場合には、加熱することによりカチオン重合硬化性化合物は硬化する（熱カチオン重合硬化性）。

光カチオン開始剤としては、例えば、ジアソニウム塩、スルホニウム塩、ヨードニウム塩等のオニウム塩を用いることができ、特に、芳香族オニウム塩を用いることが好ましい。その他、フェロセン誘導体等の鉄-アレーン錯体や、アリールシラノール-アルミニウム錯体等も好ましく用いることができ、これらの中から適宜選択するとよい。具体的には、サイラキュアUVI-6970、サイラキュアUVI-6974、サイラキュアUVI-6990（いずれも米国ダウケミカル社製）、

イルガキュア264（チバスペシャルティケミカルズ社製）、C I T-1682（日本曹達製）等が挙げられる。光カチオン開始剤の含有量は、例えば、ハードコート剤組成物（固形分として）中に0.5～5重量％程度である。

光カチオン開始剤は光酸発生剤であり、これはソルゲル硬化触媒としても作用するため、組成や条件によっては、加熱プロセスを用いることなく、ソルゲル反応を完結させることができる。

熱重合カチオン硬化剤としては、例えば、潜在性硬化剤や、アミン系硬化剤、酸無水物硬化剤、ポリフェノール系硬化剤、ポリチオール系硬化剤等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

上記の潜在性硬化剤は取扱が容易であり、上記に掲げた硬化剤の中で最も好ましく用いることができる。このような潜在性硬化剤の例としては、当量的に反応する有機酸ヒドラジド、アミンイミドや、触媒的に反応する三フッ化ホウ素のアミン塩、スルホニウム塩等を挙げることができる。熱重合カチオン硬化剤として、具体的には、サンエイドS I-60L（三新化学工業（株）製）などが市販されており、好ましく用いることができる。熱重合カチオン硬化剤の含有量は、例えば、ハードコート剤組成物（固形分として）中に0.5～20重量％程度である。

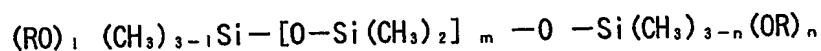
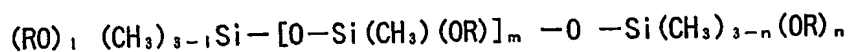
ハードコート剤組成物は、必要に応じて耐摩耗性向上のために、無機フィラーを含んでもよい。無機フィラーとしては、例えば、シリカ、アルミナ、ジルコニア、チタニア等が挙げられる。無機フィラーの平均粒径は、特に透明性が必要になる場合は100nm以下が好ましく、50nm以下であることがより好ましい。

また、ハードコート剤組成物はさらに、必要に応じて、非重合性の希釈溶剤、有機フィラー、重合禁止剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、消泡剤、レベリング剤、顔料、ケイ素化合物などを含んでも差し支えない。前記非重合

性の希釈溶剤としては、例えば、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、酢酸イソプロピル、酢酸n-ブチル、エチルセロソルブ、トルエンなどが挙げられる。

防汚及び／又は潤滑機能性材料に含まれるシランカップリング剤は、撥水性及び／又は潤滑性を賦与することができるものであれば、特にその構造は限定されない。例えば、シリコン系及び／又はフッ素系の置換基を有しているシランカップリング剤を用いることができ、加水分解重合性ケイ素化合物を表す前記一般式(1)において、 $n=1, 2$ 又は3であり、有機基Rの少なくとも1つがシリコン含有又はフッ素含有の置換基を有しているアルキル基又はアリール基であるシランカップリング剤を用いることができる。

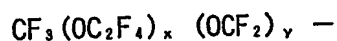
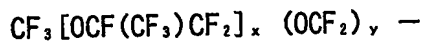
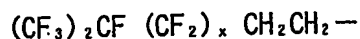
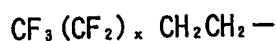
シリコン系置換基を有するシランカップリング剤としては、



(ここで、Rはメチル基又はエチル基であり、l及びnはそれぞれ0～3の整数、mは1以上の整数である。)

等が挙げられるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。

フッ素系の置換基を有するシランカップリング剤としては、例えば、前記一般式(1)において、有機基Rが、



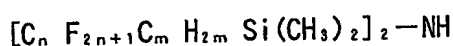
(ここで、x及びyはそれぞれ0～200の整数である。)

のいずれかであり、式(1)中のXがメトキシ基又はエトキシ基であるシランカップリング剤等が挙げられるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。例

えば、特開平10-33321号公報に開示されている含フッ素シランカップリング剤なども好ましく用いることができる。

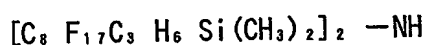
防汚及び／又は潤滑機能性材料に含まれるシランカップリング剤としては、1種のみを用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

防汚及び／又は潤滑機能性材料に含まれるシラザン化合物としては、好ましくはシリコン系又はフッ素系の置換基を有するオルガノシラザン化合物を用いることができる。オルガノシラザン化合物は硬化の際の反応性が高い。オルガノシラザン化合物としては、



(ここで、nは4以上の整数であり、mは2又は3である。)

で表されるジシラザン化合物を用いることができる。このようなジシラザン化合物として、例えば、



が挙げられる。これらは、特開平10-26703に開示されている。

また、防汚及び潤滑機能性材料には前記シランカップリング剤又はオルガノシラザン化合物の他に、ハードコート剤組成物において既に説明した活性エネルギー線照射及び／又は加熱により重合硬化する重合硬化性有機化合物が少量ならば含まれていてもよい。すなわち、前記重合硬化性有機化合物を用いる場合には、前記シランカップリング剤又はオルガノシラザン化合物100重量部に対して、50重量部以下、好ましくは30重量部以下の量で用いる。前記重合硬化性有機化合物が50重量部よりも多く含まれていると、前記シランカップリング剤又はオルガノシラザン化合物の撥水性及び／又は潤滑性の賦与効果が弱められ、1nm以上100nm以下という超薄膜の防汚表面層では、十分な撥水性及び／又は潤滑性が得られにくくなる。

また、防汚及び／又は潤滑機能性材料中には、ハードコート剤組成物におけるのと同様に、必要に応じて、非重合性の希釈溶剤、光ラジカル開始剤、光カチオン開始剤、熱重合カチオン硬化剤、有機フィラー、無機フィラー、重合禁止剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、消泡剤、レベリング剤、顔料、ケイ素化合物などを含んでいても差し支えない。ただし、1 nm以上100 nm以下という超薄膜の防汚表面層が形成できる材料を選択する必要がある。

本発明において、以上のように、ハードコート剤組成物と、防汚及び／又は潤滑機能性材料が構成される。

本発明において、まず、対象物体(1) 表面に、上記ハードコート剤組成物を塗布してハードコート剤組成物層を形成する。塗布方法は、限定されることなく、スピコート法、ディップコート法、グラビアコート法等の各種塗布方法を用いるとよい。

対象物体(1) 表面にハードコート剤組成物を塗布した後、防汚及び／又は潤滑機能性材料を成膜するのに先立って、ハードコート剤組成物層の流動性をなくしておくことが好ましい。ハードコート剤組成物層の流動性をなくしておくことによって、これの上に防汚及び／又は潤滑機能性材料を成膜する際に、ハードコート剤組成物層の膜厚変動や、表面性の悪化を防ぐことができ、防汚及び／又は潤滑機能性材料を均一に成膜しやすい。

ハードコート剤組成物層の流動性をなくするためには、例えば、塗布後に乾燥して、ハードコート剤組成物中に含まれていた溶剤をハードコート剤組成物層から除去するとよい。また、塗布後に必要に応じて乾燥して、加熱して、ハードコート剤組成物層を半硬化の状態としてもよい。また、ハードコート剤組成物に活性エネルギー線照射により重合硬化する重合硬化性有機化合物が含まれている場合には活性エネルギー線照射によりハードコート剤組成物層を半硬化の状態としてもよい。ハードコート剤組成物層が完全には硬化しないように、加熱条件に注意

する。なお、半硬化とは、塗布されたハードコート剤組成物の一部が未反応であることを意味する。従って、ハードコート剤組成物層の物理的な硬化度は特に問わず、表面の粘着性（タック）が消失していても差し支えない。

ハードコート剤組成物層の硬化により得られるハードコート層の厚さは、特に限定されることなく、対象物体の種類や用途によって適宜決定するとよい。例えば、対象物体が、光記録ディスクの場合には、 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下となるように形成するとよい。 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 未満では、ディスクに十分な表面硬度を与えることができず、 $10\text{ }\mu\text{m}$ を超えると、クラックが発生したり、ディスクの反りが大きくなる傾向にある。

次に、未硬化又は一部硬化（半硬化）状態のハードコート剤組成物層表面上に、上記防汚及び／又は潤滑機能性材料を成膜して表面材料層を形成する。表面材料層は、硬化後に得られる防汚表面層の厚さが、 $1\text{ nm}$ 以上 $100\text{ nm}$ 以下、好ましくは $5\text{ nm}$ 以上 $50\text{ nm}$ 以下となるように形成するとよい。 $1\text{ nm}$ 未満では、防汚性及び／又は潤滑性の効果があまり得られず、 $100\text{ nm}$ を超えると、下層のハードコート層の硬度があまり反映されず、耐擦傷性及び耐摩耗性の効果が減少してしまう。

成膜は、防汚及び／又は潤滑機能性材料の塗布により、あるいは蒸着により行うことができる。塗布は、上記防汚及び／又は潤滑機能性材料を適当な溶剤で希釈し、この塗布液を限定されることなく、スピンコート法、ディップコート法、グラビアコート法、スプレーコート法等の各種塗布方法で塗布するとよい。塗布後、乾燥を行う。

ハードコート剤組成物層中に活性エネルギー線照射及び／又は加熱により重合硬化する重合硬化性化合物が含まれる場合には、この際の溶剤としては、未硬化又は一部硬化（半硬化）状態のハードコート剤組成物層中の該重合硬化性化合物を実質的に溶解しない溶剤を選択して用いることが好ましい。前記ハードコート剤組成物層を実質的に溶解するか否かは、溶剤の種類だけでなく、塗布方法にも



依存する。例えば、表面材料層の塗布方法としてスピンコート法を用いる際は、多くの場合、スピンコート時に塗布液に含まれる希釈溶剤の大半は揮発するため、前記ハードコート剤組成物層をある程度溶解する溶剤を希釈溶剤として用いても、実用上は問題にならない。一方、例えば、表面材料層の塗布方法としてディップコート法を用いる場合は、未硬化の前記ハードコート剤組成物層表面と、表面材料層塗布液との接触時間が長いため、前記ハードコート剤組成物層材料をまったく溶解しないか、ほとんど溶解しない溶剤を用いる必要がある。

ディップコート法において用い得る溶剤としては、好ましくは例えば、*n*-ヘキサン、シクロヘキサン、*n*-オクタン、イソオクタン等の飽和炭化水素、ヘキサメチルジシロキサン、オクタメチルトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン等のケイ素化合物、パーフルオロヘキサン、パーフルオロヘプタン、パーフルオロオクタン等のフルオロカーボンなどが挙げられる。スピンコート法において用い得る溶剤としては、前記の各種溶剤の他に、例えば、イソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、ジブチルエーテル、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、メチルパーフルオロブチルエーテル、エチルパーフルオロブチルエーテル、HFC 43-10mee、1,1,2,2,3,3,4-ヘプタフルオロシクロペンタンなどが挙げられる。

このようにして、未硬化又は一部硬化（半硬化）状態のハードコート剤組成物層と、その表面上に未硬化の表面材料層とを形成する。

次に、形成されたハードコート剤組成物層及び表面材料層の両層を加熱して、同時に硬化させる。この際、前記両層を完全に硬化させ得るに十分な熱量を与え、両層の硬化反応を完結させる。加熱条件は特に限定されないが、例えば、60～130℃で1分～10時間程度の加熱を行うとよい。用いる材料によっては、加水分解反応を良好に進行させるために、相対湿度60～90％程度の高湿下で加熱することも有効である。ハードコート剤組成物層においては、前記硬化性ケ

イ素化合物（すなわち加水分解重合性ケイ素化合物及び／又はシラザン化合物）が硬化し、表面材料層においては、前記シランカップリング剤又は前記シラザン化合物が硬化すると共に、前記両層の界面付近では、前記硬化性ケイ素化合物と前記シランカップリング剤又は前記シラザン化合物との反応が起こり、前記両層が界面において強固に密着される。

前記ハードコート剤組成物層に活性エネルギー線照射により重合硬化するラジカル重合硬化性有機化合物又はカチオン重合硬化性有機化合物が含まれている場合には、形成されたハードコート剤組成物層及び表面材料層の両層を加熱した後、活性エネルギー線を照射するか、又は、形成されたハードコート剤組成物層及び表面材料層の両層を加熱する前に、活性エネルギー線を照射して、前記ハードコート剤組成物層を完全に硬化させるとよい。前記ハードコート剤組成物層を完全に硬化させ得るに十分なエネルギー量の活性エネルギー線を照射する。活性エネルギー線としては、紫外線、電子線、可視光などの中から適切なものを選択して用いればよい。

本発明において、未硬化又は一部硬化（半硬化）状態のハードコート剤組成物層とその表面上に接して設けられた未硬化の表面材料層とを同時に硬化させることにより、これら両層が界面において強固に密着され、すなわち、硬化したハードコート層(2)上に硬化した防汚表面層(3)が密着性良く得られる。

本発明のこのようなプロセスを用いることにより、高硬度のハードコート層(2)上に、その硬度が最表面に反映される程度に薄く、且つ良好な撥水性・潤滑性を有する防汚表面層(3)を設けると共に、ハードコート層(2)と防汚表面層(3)の良好な密着性が得られる。硬化後の防汚表面層(3)の硬度は、硬化後のハードコート層(2)の硬度よりも低い。

このような材料及び成膜、硬化方法を用いることにより、耐摩耗性及び撥水・潤滑性にすぐれ、その耐久性も良好な複合ハードコート層が形成される。

## 実施例

以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

### 〔実施例1〕

厚さ0.6mmのポリカーボネート基板（直径12cm）上に、プライマー層として紫外線硬化型樹脂（ソニーケミカル（株）製、SK5110）をスピンコート法により塗布した後、紫外線照射により硬化させた。光源としては160Wの高圧水銀灯を用い、積算光量は $1.5\text{ J/cm}^2$ とした。プライマー層の膜厚は $2.8\text{ }\mu\text{m}$ であった。

次いで、熱硬化型オルガノシロキサン系ハードコート剤として、（株）トクヤマ製TS-56Hを用い、前記プライマー層上にスピンコート法により塗布し、その後、大気中で60℃で1分間加熱することにより被膜内部の希釈溶剤を除去して、未硬化のハードコート層を形成した。

次いで、フッ化炭化水素系置換基を有するシランカップリング剤として、ダイキン工業（株）製DSXの0.1%（質量百分率）フロリナートFC-77（住友スリーエム（株）製）溶液を、上記未硬化ハードコート層上にスピンコート法によって塗布し、これを未硬化表面層とした。

次いで、大気中で95℃で2時間加熱することにより、ハードコート層と表面層とを同時に硬化させた。硬化されたハードコート層の膜厚は $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 、硬化された表面層の膜厚は約15nmであった。なお、表面層の膜厚は、パーフルオロポリエーテル（ダイキン工業社製、デムナム）を標準物質として、蛍光X線分析（XRF）により測定した。このようにして、複合ハードコート層付き基板を得た。

## [実施例 2]

厚さ 0.6 mm のポリカーボネート基板（直径 12 cm）上に、紫外線ラジカル硬化型／ゾルゲル熱硬化型ハイブリッドハードコート剤として、荒川化学工業（株）製ビームセット HC900 をスピンコート法により塗布し、その後、大気中で 60℃ で 3 分間加熱することにより被膜内部の希釈溶剤を除去して、未硬化のハードコート層を形成した。なお、上記ハードコート剤は、特開 2000-191710 号公報に示されるテトラアルコキシシランの部分縮合物と水酸基含有（メタ）アクリルモノマー／オリゴマーとの反応生成物を含む組成物であり、上記ハードコート剤の不揮発分中の無機成分の含有量は 40 重量％であった。

次いで、フッ化炭化水素系置換基を有するシランカップリング剤として、ダイキン工業（株）製 DSX の 0.1%（質量百分率）フロリナート FC-77（住友スリーエム社製）溶液を、上記未硬化ハードコート層上にスピンコート法によって塗布し、これを未硬化表面層とした。

次いで、130℃ で 3 分間加熱することにより、上記ハードコート層に含まれるテトラアルコキシシラン部分縮合物同士を、及び／又はこれと上記フッ化炭化水素基置換シランカップリング剤とを縮合反応させた。次いで、大気中で紫外線を照射することにより、ハードコート層に含まれるアクリルモノマー／オリゴマーの重合反応を進行させた。光源としては 160 W の高圧水銀灯を用い、積算光量は  $1.5 \text{ J/cm}^2$  とした。その後、60℃、85%RH の環境下に 10 時間放置することにより、前記シランカップリング剤を完全に反応させた。硬化されたハードコート層の膜厚は 2.0  $\mu\text{m}$ 、硬化された表面層の膜厚は約 20 nm であった。このようにして、複合ハードコート層付き基板を得た。

## [実施例 3]

表面層材料として、シランカップリング剤 DSX のフロリナート FC-77 溶液の代わりに、信越化学工業（株）製 KP801M の 0.1%（質量百分率）ハ

イドロフルオロエーテル（住友スリーエム（株）製、HFE7200）溶液を用いた以外は、実施例1と同様にして、複合ハードコート層付き基板を作製した。硬化されたハードコート層の膜厚は $0.5\mu\text{m}$ 、硬化された表面層の膜厚は約 $20\text{nm}$ であった。なお、KP801Mは、フッ化炭化水素系置換基を有するオルガノシラザン化合物であった。

#### 〔比較例1〕

厚さ $0.6\text{mm}$ のポリカーボネート基板（直径 $12\text{cm}$ ）上に、プライマー層として紫外線硬化型樹脂（ソニーケミカル（株）製、SK5110）をスピンコート法により塗布した後、紫外線照射により硬化させた。光源としては $160\text{W}$ の高圧水銀灯を用い、積算光量は $1.5\text{J}/\text{cm}^2$ とした。プライマー層の膜厚は $2.8\mu\text{m}$ であった。

次いで、熱硬化型オルガノシロキサン系ハードコート剤として、（株）トクヤマ製TS-56Hを用い、前記プライマー層上にスピンコート法により塗布し、未硬化のハードコート層とした。その後、大気中で $60^\circ\text{C}$ で10分間プレキュアの後、 $95^\circ\text{C}$ で2時間加熱することにより、ハードコート層を完全に硬化させた。

次いで、フッ化炭化水素系置換基を有するシランカップリング剤として、ダイキン工業（株）製DSXの $0.1\%$ （質量百分率）フロリナートFC-77（住友スリーエム（株）製）溶液を、上記硬化されたハードコート層上にスピンコート法によって塗布し、 $60^\circ\text{C}$ 、 $85\%\text{RH}$ の環境下に10時間放置することにより、前記シランカップリング剤を十分に反応させ、硬化された表面層を形成した。ハードコート層の膜厚は $0.5\mu\text{m}$ 、表面層の膜厚は約 $15\text{nm}$ であった。このようにして、複合ハードコート層付き基板を得た。

## 〔比較例 2〕

厚さ 0.6 mm のポリカーボネート基板（直径 12 cm）上に、紫外線ラジカル硬化型／ゾルゲル熱硬化型ハイブリッドハードコート剤として、実施例 2 で用いたのと同じ荒川化学工業（株）製ビームセット HC900 をスピンコート法により塗布し、その後、大気中で 60℃ で 3 分間加熱することにより被膜内部の希釈溶剤を除去して、未硬化のハードコート層を形成した。その後、130℃ で 3 分間加熱することにより、上記ハードコート層に含まれるテトラアルコキシシラン部分縮合物同士を縮合反応させた。次いで、大気中で紫外線を照射することにより、ハードコート層に含まれるアクリルモノマー／オリゴマーの重合反応を進行させた。光源としては 160 W の高圧水銀灯を用い、積算光量は  $1.5 \text{ J/cm}^2$  とした。このようにして、硬化されたハードコート層を形成した。

次いで、フッ化炭化水素系置換基を有するシランカップリング剤として、ダイキン工業（株）製 DSX の 0.1%（質量百分率）フロリナート FC-77（住友スリーエム社製）溶液を、上記硬化されたハードコート層上にスピンコート法によって塗布し、60℃、85%RH の環境下に 10 時間放置することにより、前記シランカップリング剤を完全に反応させ、硬化された表面層を形成した。ハードコート層の膜厚は  $2.0 \mu\text{m}$ 、表面層の膜厚は約 20 nm であった。このようにして、複合ハードコート層付き基板を得た。

## （評価）

実施例 1～3 及び比較例 1～2 で作製した各試料について、以下に示す性能試験を行った。

## （1）耐摩耗性

スチールウール #0000 を用い、試料のハードコート表面を、荷重  $4.9 \text{ N/cm}^2$  にて 20 往復摺動した際に生じた傷の程度を目視により判定した。判定基準は以下の通りである。

○：傷発生なし

△：わずかに傷発生

×：傷発生

## (2) 撥水性及びその耐久性

試料のハードコート表面の水の接触角を測定した。測定は、初期と、溶剤を含ませたウェスで試料表面を摺動した後それぞれについて行った。摺動条件は以下の通りであった。すなわち、不織布（旭化成工業社製、ベンコットリントフリーCT-8）にアセトンを含浸させ、荷重  $4.9 \text{ N/cm}^2$  にて50往復摺動した。接触角の測定は、協和界面科学社製、接触角計CA-Dを用いて、気温  $20^\circ\text{C}$ 、相対湿度60%の環境下で行った。

表1

	耐摩耗性	接触角（度）	
		初期	摺動後
実施例1	○	106.3	106.7
実施例2	○	110.8	103.0
実施例3	○	108.5	101.5
比較例1	○	113.0	88.8
比較例2	○	112.5	83.6

以上の測定結果を表1に示す。

表1から、実施例1～3のハードコート層付き基板はいずれも、非常に高い表面硬度を有すると共に、撥水性に優れ、その耐久性も極めて良好であった。一方、実施例1と同じ材料を用いた比較例1においては、初期の撥水性には優れてい

たが、摺動後の撥水性に劣っていた。同様に、実施例2と同じ材料を用いた比較例2においては、初期の撥水性には優れていたが、摺動後の撥水性に劣っていた。これら比較例では、硬化後のハードコート層上に表面層を塗布形成したので、両層間の密着性が不十分であった。

#### 〔実施例4〕

この実施例は、複合ハードコート層が付与された光情報媒体（以下、光ディスクと略記する）の製造例である。この実施例では、相変化型の光ディスクを製造したが、本発明はこれに限らず、再生専用型の光ディスク、1回のみ記録可能な光ディスク等、記録層の種類によらず広く適用が可能である。

図2は、複合ハードコート層が付与された光ディスクの一例の概略断面図である。図2において、光ディスク(11)は、支持基体(12)の情報ビットやプリグループ等の微細凹凸が形成されている側の面上に、反射層(13)、第2誘電体層(14)、相変化記録材料層(15)及び第1誘電体層(16)をこの順で有し、第1誘電体層(16)上に光透過層(18)を有し、光透過層(18)上にハードコート層(19)及び防汚表面層(20)を有する。この例では、反射層(13)、第2誘電体層(14)、相変化記録材料層(15)及び第1誘電体層(16)が記録層(17)を構成する。ハードコート層(19)及び防汚表面層(20)の両層を便宜的に複合ハードコート層という。光ディスク(11)は、防汚表面層(20)、ハードコート層(19)及び光透過層(18)を通して、記録又は再生のためのレーザー光が入射するように使用される。

図2に示す層構成の光記録ディスクサンプルを以下のようにして作製した。

情報記録のためにグループが形成されたディスク状支持基体(12)（ポリカーボネート製、直径120mm、厚さ1.1mm）の表面に、Al<sub>99</sub>Pd<sub>1</sub>Cu<sub>1</sub>（原子比）からなる厚さ100nmの反射層(13)をスパッタリング法により形成した。前記グループの深さは、波長 $\lambda = 405\text{ nm}$ における光路長で表して $\lambda/6$



とした。グループ記録方式における記録トラックピッチは、 $0.32\text{ }\mu\text{m}$ とした。

次いで、反射層(13)表面に、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ターゲットを用いてスパッタリング法により、厚さ $20\text{ nm}$ の第2誘電体層(14)を形成した。第2誘電体層(14)表面に、相変化材料からなる合金ターゲットを用いてスパッタリング法により、厚さ $12\text{ nm}$ の記録材料層(15)を形成した。記録材料層(15)の組成(原子比)は、 $\text{Sb}_{74}\text{Te}_{18}(\text{Ge}_7\text{In}_1)$ とした。記録材料層(15)表面に、 $\text{ZnS}$ (80モル%) $-\text{SiO}_2$ (20モル%)ターゲットを用いてスパッタリング法により、厚さ $130\text{ nm}$ の第1誘電体層(16)を形成した。

次いで、第1誘電体層(16)表面に、下記組成のラジカル重合性の紫外線硬化型樹脂をスピンコート法により塗布し、紫外線を照射して、硬化後の厚さが $98\text{ }\mu\text{m}$ となるように光透過層(18)を形成した。

(光透過層：紫外線硬化型樹脂の組成)

ウレタンアクリレートオリゴマー	50重量部
(三菱レイヨン(株)製、ダイヤビームUK6035)	
イソシアヌル酸EO変性トリアクリレート	10重量部
(東亜合成(株)製、アロニックスM315)	
イソシアヌル酸EO変性ジアクリレート	5重量部
(東亜合成(株)製、アロニックスM215)	
テトラヒドロフルブリルアクリレート	25重量部
光重合開始剤(1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン)	3重量部

次いで、光透過層(18)上に、実施例1で用いたのと同じ熱硬化型オルガノシロキサン系ハードコート剤〔(株)トクヤマ製TS-56H〕をスピンコート法により塗布した後、大気中 $60^\circ\text{C}$ で3分間加熱することにより被膜内部の希釈溶剤

を除去して、未硬化のハードコート層(19)を形成した。

次いで、上記未硬化ハードコート層(19)上に、実施例1で用いたのと同じシリコンカップリング剤〔ダイキン工業(株)製DSXの0.1%(質量百分率)フロリナートFC-77(住友スリーエム(株)製)溶液〕をスピコート法によって塗布し、これを60℃で3分間乾燥し、未硬化表面層(20)を形成した。

次いで、大気中で95℃で2時間加熱することにより、ハードコート層(19)と表面層(20)とを同時に硬化させた。硬化されたハードコート層の膜厚は0.5 $\mu$ m、硬化された表面層の膜厚は約40nmであった。このようにして、複合ハードコート層が付与された光記録ディスクサンプルを得た。

得られた光記録ディスクサンプルの複合ハードコート層側表面について、前述したのと同じ方法により、耐摩耗性と、接触角の評価を行った。耐摩耗性については、傷の発生は全くなく良好であった。接触角については、初期：106.3度、摺動後：106.7度であり、優れた撥水性及びその耐久性を示した。

上記実施例では、相変化型光ディスクへの複合ハードコート層の付与を示した。しかしながら、本発明は、記録層が相変化型の光ディスクのみならず、再生専用型光ディスクや、追記型光ディスクにも適用される。さらに、本発明は、光情報媒体のみならず、光学レンズ、光学フィルター、反射防止膜、及び各種表示素子にも適用される。そのため、前述の実施例はあらゆる点で単なる例示にすぎず、限定的に解釈してはならない。さらに、特許請求の範囲の均等範囲に属する変更は、すべて本発明の範囲内のものである。

#### 産業上の利用可能性

本発明によれば、高い耐摩耗性を有するとともに、撥水性・潤滑性にも優れ、且つ、その耐久性も極めて良好なハードコートが付与された物体が安価に且つ容易に提供される。

## 請 求 の 範 囲

1. 物体表面に設けられたハードコート層とハードコート層表面に設けられた防汚表面層とを含む複合ハードコート層が付与された物体であって、

ハードコート層は、ケイ素化合物及び／又はその縮合化合物を含むハードコート剤組成物の硬化物からなり、防汚表面層は、ケイ素化合物を含む防汚及び／又は潤滑機能性材料の硬化物からなり、前記防汚表面層は前記ハードコート層に固着されている、複合ハードコート層が付与された物体。

2. 防汚表面層は、厚さ1nm以上100nm以下である、請求の範囲第1項に記載の複合ハードコート層が付与された物体。

3. ハードコート層は、加水分解重合性ケイ素化合物及び／又はその縮合化合物を含むハードコート剤組成物の硬化物からなり、防汚表面層は、シランカップリング剤を含む防汚及び／又は潤滑機能性材料の硬化物からなり、前記防汚表面層は前記ハードコート層に固着されている、請求の範囲第1項に記載の複合ハードコート層が付与された物体。

4. ハードコート層は、加水分解重合性ケイ素化合物及び／又はその縮合化合物を含むハードコート剤組成物の硬化物からなり、防汚表面層は、シラザン化合物を含む防汚及び／又は潤滑機能性材料の硬化物からなり、前記防汚表面層は前記ハードコート層に固着されている、請求の範囲第1項に記載の複合ハードコート層が付与された物体。

5. ハードコート層は、シラザン化合物を含むハードコート剤組成物の硬化物からなり、防汚表面層は、シランカップリング剤を含む防汚及び／又は潤滑機能性材料の硬化物からなり、前記防汚表面層は前記ハードコート層に固着されている、請求の範囲第1項に記載の複合ハードコート層が付与された物体。

6. ハードコート層は、シラザン化合物を含むハードコート剤組成物の硬化物からなり、防汚表面層は、シラザン化合物を含む防汚及び／又は潤滑機能性

材料の硬化物からなり、前記防汚表面層は前記ハードコート層に固着されている、請求の範囲第1項に記載の複合ハードコート層が付与された物体。

7. ハードコート剤組成物に含まれる加水分解重合性ケイ素化合物は、一般式(1)：



(式(1)において、Xは加水分解性基であり、Rは有機基であり、nは0～3の整数を表す。)

で表されるケイ素化合物から選ばれる、請求の範囲第3又は4項に記載の複合ハードコート層が付与された物体。

8. 防汚及び／又は潤滑機能性材料に含まれるシランカップリング剤は、シリコン系及び／又はフッ素系の置換基を有している、請求の範囲第3又は5項に記載の複合ハードコート層が付与された物体。

9. 防汚及び／又は潤滑機能性材料に含まれるシラザン化合物は、シリコン系及び／又はフッ素系の置換基を有している、請求の範囲第4又は6項に記載の複合ハードコート層が付与された物体。

10. 前記ハードコート剤組成物には、さらに、活性エネルギー線照射及び／又は加熱により重合硬化する重合硬化性有機化合物が含まれている、請求の範囲第1項に記載の複合ハードコート層が付与された物体。

11. ハードコート処理すべき対象物体表面に、ケイ素化合物及び／又はその縮合化合物を含むハードコート剤組成物を塗布してハードコート剤組成物層を形成し、

ハードコート剤組成物層表面上に、ケイ素化合物を含む防汚及び／又は潤滑機能性材料を成膜して表面材料層を形成し、

形成されたハードコート剤組成物層及び表面材料層を加熱して、前記両層を同時に硬化させ、対象物体表面に接するハードコート層とハードコート層表面に接する防汚表面層とを形成することを含む、対象物体表面にハードコート層と防汚

表面層とを含む複合ハードコート層を形成する方法。

12. 防汚表面層を、厚さ1nm以上100nm以下に形成する、請求の範囲第11項に記載の複合ハードコート層の形成方法。

13. ハードコート剤組成物は、加水分解重合性ケイ素化合物及び／又はその縮合化合物を含むハードコート剤組成物であるか、又はシラザン化合物を含むハードコート剤組成物である、請求の範囲第11項に記載の複合ハードコート層の形成方法。

14. 防汚及び／又は潤滑機能性材料は、シリコン系及び／又はフッ素系の置換基を有するシランカップリング剤を含む材料であるか、又はシリコン系及び／又はフッ素系の置換基を有するシラザン化合物を含む材料である、請求の範囲第11項に記載の複合ハードコート層の形成方法。

15. 前記ハードコート剤組成物には、さらに、活性エネルギー線照射及び／又は加熱により重合硬化する重合硬化性有機化合物が含まれている、請求の範囲第11項に記載の複合ハードコート層の形成方法。

16. 対象物体表面にハードコート剤組成物を塗布した後、乾燥して、ハードコート剤組成物中に含まれていた溶剤をハードコート剤組成物層から除去し、その後、表面材料層を形成する、請求の範囲第11項に記載の複合ハードコート層の形成方法。

17. 対象物体表面にハードコート剤組成物を塗布した後、必要に応じて乾燥し、加熱により、及び／又は前記ハードコート剤組成物に活性エネルギー線照射により重合硬化する重合硬化性有機化合物が含まれている場合には活性エネルギー線照射によりハードコート剤組成物層を半硬化の状態として、その後、表面材料層を形成する、請求の範囲第11項に記載の複合ハードコート層の形成方法。

18. 防汚及び／又は潤滑機能性材料を塗布又は蒸着により成膜して表面材料層を形成する、請求の範囲第11項に記載の複合ハードコート層の形成方法。

19. 前記ハードコート剤組成物に活性エネルギー線照射により重合硬化する重合硬化性有機化合物が含まれている場合に、

形成されたハードコート剤組成物層及び表面材料層を加熱した後、活性エネルギー線を照射するか、又は、形成されたハードコート剤組成物層及び表面材料層を加熱する前に、活性エネルギー線を照射する、請求の範囲第15項に記載の複合ハードコート層の形成方法。

20. 活性エネルギー線として、電子線又は紫外線を用いる、請求の範囲第17又は19項に記載の複合ハードコート層の形成方法。

21. ハードコート処理すべき対象物体表面に、ケイ素化合物及び／又はその縮合化合物を含むハードコート剤組成物を塗布してハードコート剤組成物層を形成し、

ハードコート剤組成物層表面上に、ケイ素化合物を含む防汚及び／又は潤滑機能性材料を成膜して表面材料層を形成し、

形成されたハードコート剤組成物層及び表面材料層を加熱して、前記両層を同時に硬化させ、対象物体表面に接するハードコート層とハードコート層表面に接する防汚表面層とを形成することにより得られた、物体表面に設けられたハードコート層とハードコート層表面に設けられた防汚表面層とを含む複合ハードコート層が付与された物体。

22. 物体が、光記録媒体、光磁気記録媒体、光学レンズ、光学フィルター、反射防止膜、又は各種表示素子である、請求の範囲第1又は21項に記載の複合ハードコート層が付与された物体。

1/1

図 1

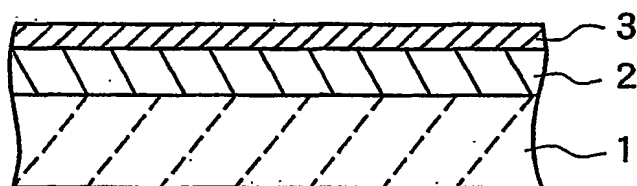
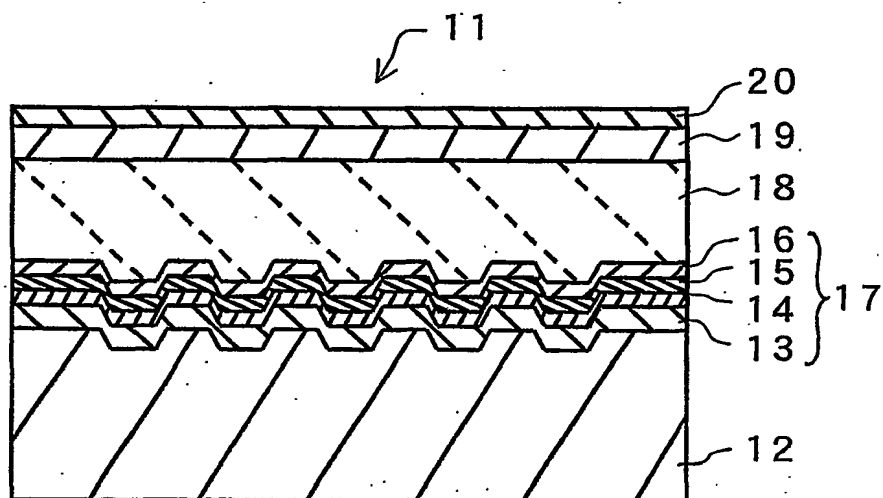


図 2



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP03/03560

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> G02B1/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> G02B1/10-1/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2000-117902 A (Toray Industries, Inc.), 25 April, 2000 (25.04.00),	1, 3, 7, 8, 10, 21, 22
Y	Full text (Family: none)	2, 4-6, 9, 11-20
X	JP 9-258003 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 03 October, 1997 (03.10.97),	1, 2, 10, 21, 22
Y	Full text (Family: none)	3-9, 11-20
X	JP 10-33321 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 10 February, 1998 (10.02.98),	1, 2, 10, 21, 22
Y	Full text (Family: none)	3-9, 11-20

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>
--	---

Date of the actual completion of the international search  
18 April, 2003 (18.04.03)

Date of mailing of the international search report  
30 April, 2003 (30.04.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/03560

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 3-2701 A (Hoya Corp.), 09 January, 1991 (09.01.91),	1, 3, 7, 8, 10, 21, 22
Y	Full text (Family: none)	2, 4-6, 9, 11-12
Y	US 5571569 A (Kabushiki Kaisha Tyoda Jidoshokki Seisakusho), 05 November, 1996 (05.11.96), Full text; all drawings & JP 8-143690 A	1-22
Y	JP 9-39161 A (Teijin Ltd.), 10 February, 1997 (10.02.97), Full text (Family: none)	1-22
Y	JP 8-143689 A (Tonen Corp.), 04 June, 1996 (04.06.96), Full text (Family: none)	1-22

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> G02B1/10

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> G02B1/10-1/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2002年

日本国登録実用新案公報 1994-2002年

日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 2000-117902 A (東レ株式会社) 2000.04.25, 全文 (ファミリーなし)	1, 3, 7, 8, 10, 21, 22
Y		2, 4-6, 9, 11-20
X	J P 9-258003 A (住友化学工業株式会社) 1997.10.03, 全文 (ファミリーなし)	1, 2, 10, 21, 22
Y		3-9, 11-20

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18.04.03

国際調査報告の発送日

30.04.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

岡田 吉美

2 V

3012

電話番号 03-3581-1101 内線 3271

## C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 10-33321 A (住友化学工業株式会社) 1998. 02. 10, 全文 (ファミリーなし)	1, 2, 10, 21, 22
Y		3-9, 11-20
X	J P 3-2701 A (ホーヤ株式会社) 1991. 01. 09, 全文 (ファミリーなし)	1, 3, 7, 8, 10, 21, 22
Y		2, 4-6, 9, 11-12
Y	US 5571569 A (Kabushiki Kaisya Toyota Jidoshokki Seisakusho) 1996. 11. 05, 全文全図 & J P 8-143690 A	1-22
Y	J P 9-39161 A (帝人株式会社) 1997. 02. 10, 全文 (ファミリーなし)	1-22
Y	J P 8-143689 A (東燃株式会社) 1996. 06. 04, 全文 (ファミリーなし)	1-22